

Original document

METAL PASTE AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP3034211
Publication date: 1991-02-14
Inventor: WATANABE KAZUHIRO; OSHIMA MICHIIHIRO; SETOGUCHI KAZUHIRO
Applicant: SHINKU YAKIN KK
Classification:
- international: **B22F9/12; C04B37/02; C04B41/88; H01B1/16; H01B1/22; H05K1/09; B22F9/02; C04B37/02; C04B41/88; H01B1/14; H01B1/22; H05K1/09; (IPC1-7): B22F9/12; C04B37/02; C04B41/88; H01B1/22; H05K1/09**
- european:
Application number: JP19890163460 19890626
Priority number(s): JP19890079340 19890330

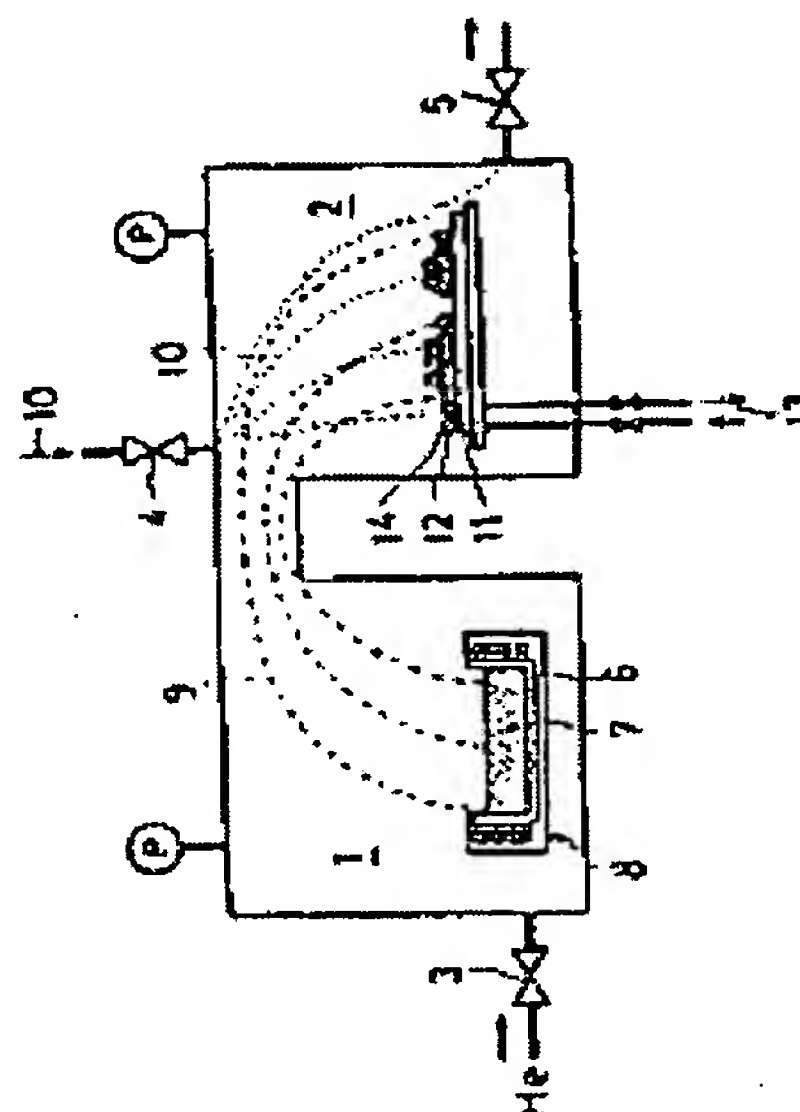
[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3034211

PURPOSE: To enhance uniform dispersion by using metal superfine particles with less than a specified particle size in an organic solvent.

CONSTITUTION: Valves (hereinafter referred to as V) 3, 4 are closed, and exhaust is conducted from V5 to make an evaporating chamber 1 and a recovering chamber 2 into reduced pressure. Helium gas is introduced from V3 to continue the exhaust from V5, alpha-terpineol vapor 10 is introduced from V4, and copper 6 in a crucible 6 is heated by a high frequency induction heating device 8 to generate a copper vapor 9, which is then carried from the chamber 1 to the chamber 2 and concentrated therein, forming copper superfine particles. They are mixed with a steam 10 and deposited as copper superfine particles 12 stabilized on a cooling plate 22 cooled to a low temperature by a coolant 13. The used metal is at least one metal of copper, indium, tin, titanium, gold, silver, nickel, zinc, tantalum, chromium, tungsten, palladium, platinum, iron, cobalt, and silicate, or alloys thereof. The size of the precipitated metal particles, which is controlled by pressure of the inert gas, metal vapor pressure, and evaporation temperature, is preferably less than 1000 Angstrom. Hence, a metal paste uniformly dispersed at a high density can be obtained.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平3-34211

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)2月14日

H 01 B 1/22
B 22 F 9/12
C 04 B 37/02
41/88
H 05 K 1/09

A 7364-5G
Z 7511-4K
B 6359-4G
V 7412-4G
A 8727-5E

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑭発明の名称 金属ペースト及びその製造方法

⑮特 願 平1-163460

⑯出 願 平1(1989)6月26日

優先権主張 ⑰平1(1989)3月30日⑱日本(JP)⑲特願 平1-79340

⑳発 明 者 渡 辺 一 弘 茨城県土浦市下高津4-2-13 タウンハイツ高津台102
㉑発 明 者 大 嶋 道 広 青森県八戸市尻内町字根岸山添13-7
㉒発 明 者 瀬 戸 口 和 宏 千葉県千葉市あやめ台3-3-305
㉓出 願 人 真空冶金株式会社 千葉県山武郡山武町横田516番地
㉔代 理 人 弁理士 飯 阪 泰 雄

明 細 書

1 発 明 の 名 称

金属ペースト及びその製造方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 有機溶媒中に粒径1000Å以下の金属超微粒子を個々に均一分散せしめたことを特徴とする金属ペースト。

(2) 前記金属が、銀、金、ニッケル、インジウム、錫、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素のうち少なくとも1種の金属、又はこれら金属の合金である請求項(1)に記載の金属ペースト。

(3) 前記有機溶媒が、炭素数5以上のアルコール類の1種以上を含有する溶媒、又は有機エステル類の1種以上を含有する溶媒である請求項(1)又は(2)に記載の金属ペースト。

(4) 真空室中でかつ不活性ガスの圧力を10Torr以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、蒸発した金属蒸気を冷却面上に粒径1000Å以下の超微

粒子として回収する方法において、前記金属を蒸発させると共に前記真空室に有機溶媒の蒸気を導入することを特徴とする金属ペーストの製造方法。

(5) 前記金属が、銀、金、ニッケル、インジウム、錫、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素のうち少なくとも1種の金属、又はこれら金属の合金である請求項(4)に記載の金属ペーストの製造方法。

(6) 前記有機溶媒が、炭素数5以上のアルコール類の1種以上を含有する溶媒、又は有機エステル類の1種以上を含有する溶媒である請求項(4)又は(5)に記載の金属ペーストの製造方法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明はIC基板などの多層配線、透明導電膜の形成、金属とセラミックとの接合などに用いられる金属ペースト及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

上述の金属ペーストに用いられる金属超微粒子の製法として、減圧した不活性ガス雰囲気中で金属を蒸発させ、冷却部上に粒径1000Å以下の超微粒子として回収するガス中蒸発法がよく知られている。

従来の金属ペーストの製造方法は、例えば上述のガス中蒸発法により作製した金属の超微粒子を大気中に取り出し、それを有機溶媒と混合するというものである。すなわち、第7図を参照して説明すると、蒸発室(1)中のるつぼ(6)を加熱してるつぼ(6)内の金属(7)を蒸発させ、それを回収室(2)に導入して冷却剤(13)によって低温に保たれた冷却板又はフィルタ(11)の上に金属超微粒子(12)として回収する。この金属超微粒子(12)を大気中に取り出し、有機溶媒と混合して金属ペーストとするのである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら従来法によって製造された金属ペーストでは、金属超微粒子の製造過程で粒子同士がくっついて凝集やチェーン状化が生じ、又、

〔問題点を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明の金属ペーストは、有機溶媒中に粒径1000Å以下の金属超微粒子を個々に均一分散せしめたことを特徴とする。

また本発明の金属ペーストの製造方法は、真空室中でかつ不活性ガスの圧力を10Torr以下とする雰囲気のもとで金属を蒸発させ、蒸発した金属蒸気を冷却面上に粒径1000Å以下の超微粒子として回収する方法において、前記金属を蒸発させると共に前記真空室に有機溶媒の蒸気を導入することを特徴とする。

本発明で用いる金属としては、金属ペーストの用途によって銀、金、ニッケル、インジウム、錫、亜鉛、チタン、銅、クロム、タンタル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素等のうち少なくとも1種の金属又はこれら金属の合金が挙げられる。

又本発明で用いる有機溶媒としては、炭素数5以上のアルコール類(例えばテルピネオール、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、フェネ

チルアルコール)の1種以上を含有する溶媒又は有機エステル類(例えば酢酸エチル、オレイン酸メチル、酢酸ブチル、グリセリド)の1種以上を含有する溶媒であれば良く、使用する金属又は金属ペーストの用途によって適宜選択できる。なお、有機溶媒中に必要に応じて適当な有機物を添加しても良い。

粒子表面が酸化したり、汚染されたりしているため、有機溶媒と混合する時に分散性が悪い。又、粒子が個々に離れていないため、ペースト中の金属超微粒子の密度が低くなる。

金属ペーストを、例えばIC基板などの多層配線に用いる場合には微細でかつ均一な導電性を有するパターンを形成する必要がある。しかし、従来の金属ペーストを用いた場合には、チェーン状化した粒子があつたりして分散性が悪いために、微細パターンの形成が良くなく、又導電性が均一にならないことがある。さらに、金属ペーストの配線を焼結処理する際に、粒子表面が酸化しているため高温を必要とする。あるいは又、ペースト中の粒子密度が低いために、焼結後に縮みや割れが生じ、この点でも導電性の均一性が悪くなる。

本発明は以上のような従来の金属ペーストの持つ問題点を解消し、金属超微粒子が凝集やチェーン状化せず均一に分散され、又、表面酸化や汚染のない金属ペースト及びその製造方法を提供することを目的としている。

〔作 用〕

以上のように構成される金属ペーストは、例えばIC基板などの多層配線に用いられた時には導電性の均一な微細パターンを形成することができ、又配線の焼結処理が低温で可能となる。

〔実 施 例〕

又金属ペーストの製造方法においては、不活性ガス雰囲気のもとで金属超微粒子を生成すると共に有機溶媒でその表面を覆うため、金属超微粒子同士がチェーン化することなく、又金属超微粒子の表面が酸化されることもない。

以下、実施例について図面を参照して説明する。

(第1実施例)

第1図は本発明の第1実施例の金属ペーストを製造する装置の断面模式図である。

バルブ(3)及びバルブ(4)を閉じた状態でバルブ(5)から真空ポンプ(図示せず)で排気し、蒸発室(1)及び回収室(2)の圧力を 10^{-6} Torrまで下げた。次いでバルブ(3)を開いてヘリウムガスを蒸発室(1)に導入しながらバルブ(5)からの排気を続け、内部をヘリウムガス圧1 Torrに保った。バルブ(4)を開いて α -テルピネオール(10)の蒸気(10)を回収室(2)に導入しながら、蒸発室(1)中に設置したるつぼ(6)内の銅(Cu)(7)を高周波誘導加熱装置(8)で加熱して銅蒸気(9)を発生させた。銅蒸気(9)は排気の流れに従って蒸発室(1)から回収室(2)へと移送され、この流れの中で銅蒸気は凝縮して銅超微粒子となり、回収室(2)で α -テルピネオール蒸気(10)と混合されて、冷却剤(13)によって低温に保たれた冷却板(11)上に、 α -テルピネオールの薄い膜(14)で覆われて安定化した銅

り、全体としての分散密度が低い上に、その分散は非常に不均一である。

本実施例の方法及び従来法によって作製した銅ペーストを用いて、各々、アルミナ基板上に $3\mu\text{m}$ 幅の配線パターンを形成し、窒素ガス雰囲気中で焼結を行った。その配線の比抵抗の焼結温度に対する変化を第3図に示す。焼結温度 400°C 以下では本発明のペーストの方が比抵抗が高いが、これは個々の銅粒子が溶媒で包まれて孤立しているためと思われる。焼結温度がさらに高くなると、従来ペーストによるものは比抵抗は少しずつしか低下しないが、本発明のペーストでは 400°C から急激に低下し、ペースト中の銅粒子の緻密化、焼結が急速に進んだことを示している。これはペースト中にもともと銅粒子が高密度に存在している上に、チェーン状の粒子がないので焼結による緻密化が速く進むこと、さらに各粒子表面が酸化されていないため低温で焼結が始まることによるものと思われる。

超微粒子(12)となって沈積した。これを回収して透過電子顕微鏡で観察したところ、銅の粒子は凝集やチェーン状化しておらず、 α -テルピネオール中に孤立して良く分散している。これは銅超微粒子が α -テルピネオール蒸気とよく混合されるため、粒子同士が接合する前に α -テルピネオールで膜状に包まれてしまうためと思われる。得られた透過電子顕微鏡写真を第2A図に示す。

この写真からわかるように、銅超微粒子はチェーン状化していないだけでなく溶媒中に孤立して高密度に分散している。粒子の形状は球形でよくそろっており、粒径は平均 200Å である。

比較のために、 α -テルピネオール蒸気を導入しない従来法によって得られた銅超微粒子を大気中に回収し、 α -テルピネオールと混合して金属ペーストを作製した。この比較試料を同様に透過電子顕微鏡で観察した顕微鏡写真を第2B図に示す。この写真からわかるように、銅粒子はほとんど全部がチェーン状に接合してお

従って、この第3図から、従来ペーストでは 800°C まで焼結温度を上げる必要があったものが、本実施例の銅ペーストでは 500°C で充分であることがわかる。

又、本実施例のペーストでは焼結後も縮みや割れが生じなかった。

(第2実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力 0.5Torr の条件下でインジウム(In)を蒸発させ、有機溶媒としてオレイン酸メチル蒸気を導入してインジウムペーストを作製した。さらに同一条件でインジウムの代りに錫(Sn)を用いて錫ペーストを作成した。ペースト中の金属粒子の平均粒径はそれぞれ 100Å と 70Å であった。これらのインジウムペーストと錫ペーストとを重量比で95対5の割合で混合したものを、ガラス基板上に $5\mu\text{m}$ 厚さで塗布し、大気中で焼結して透明電導膜を得た。本実施例によるペーストと、従来法によるインジウム-錫ペーストの両方について、焼結温度に対する光透過率と電

気抵抗率とを測定した結果を第4A図、第4B図に示す。これらの図から明らかなように、本実施例によるペーストを用いた膜は従来のものより光透過率、導電率ともに良好である。又、本実施例による膜は従来のものより緻密であり、ピンホールやクラックもなかった。

(第3実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.8Torrの条件下でチタン(Ti)を蒸発させ、有機溶媒として酢酸ブチル蒸気を導入して、チタンペーストを作製した。ペースト中のチタン粒子の平均粒径は約120Åであった。このチタンペースト(17)を第5A図に示すように安定化ジルコニア(15)とステンレス(16)との間に挿入して焼結し、接合した。従来法によるチタンペーストを用いて同様に安定化ジルコニアとステンレス棒とを接合したものと、本実施例による接合とについて、接合温度に対する接合ペーストの引張強度を測定した結果を第5B図に示す。この図から明らかなように、本実施例によるペース

ト溶媒としてシトロネロール、グラニオール、フェネチルアルコール、ネロールの混合蒸気を導入して白金ペーストを作製した。前記、有機溶媒の混合蒸気は第4実施例と同じ方法で導入した。得られた白金ペーストはその白金粒子の平均粒径が80Åであった。

(第6実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下でパラジウム(Pd)を蒸発させ、有機溶媒としてオレイン酸メチルとある種の界面活性剤の混合蒸気を導入してパラジウムペーストを作製した。前記、有機溶媒の混合蒸気は第4実施例と同じ方法で導入した。得られたパラジウムペーストはそのパラジウム粒子の平均粒径が60Åであった。さらに界面活性剤を含むためガラス基板上へのペーストのぬれ性が改善され、又高い分散安定性をも示した。

以上、本発明の各実施例について説明したが、勿論、本発明はこれらに限定されることなく、本発明の技術的思想に基づき種々の変形が可能であ

る。

(第4実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下で銀(Ag)を蒸発させ、有機溶媒としてリノール酸グリセリド、リノレイン酸グリセリド及びオレイン酸グリセリドの混合蒸気を導入して銀ペーストを作製した。前記、有機溶媒の混合蒸気は各々別容器に置いて加熱し、所定の蒸気量となるように液温を調節し、これを加熱した配管中で混合した後、バルブ(4)より回収室(2)に導入した。得られた銀ペーストはその銀粒子の平均粒径が60Åであった。さらに混合溶媒を用いたため、得られた銀ペーストを比較的高い温度環境下に長時間密栓して放置した場合でも銀粒子の凝集は生じなかった。例えば60℃恒温槽中に168時間放置した場合でも凝集は生じず高い安定性を示した。

(第5実施例)

第1実施例と同じ装置を用い、ヘリウム圧力0.5Torrの条件下で白金(Pt)を蒸発させ、有機

る。

例えば、実施例では回収室(2)にのみ排気用のバルブ(5)を設け、蒸発室(1)と回収室(2)と一緒に排気したが、蒸発室(1)と回収室(2)両方に排気用バルブを設け、別々に排気を行っても良い。その場合は、金属蒸気が圧力差によって蒸発室(1)から回収室(2)へと移送されるように、回収室(2)の方を低圧にする必要がある。

実施例では金属超微粒子を回収するための冷却板(11)が回収室(2)内に設けられているが、代りに冷却フィルタを用いてもよいし、あるいはこれらを設けずに回収室(2)全体を冷却して内壁面上で回収するようにしても良い。

あるいは又、実施例では蒸発室(1)と回収室(2)とを別に設けたが、第6図に示すように真空室(18)を1つだけにし、その中で金属を加熱蒸発させると共に有機溶媒蒸気を導入し、それらを真空室(18)の冷却壁面(19)上で回収しても良い。

用いられる金属は銅、インジウム、錫、チタン以外に銀、金、ニッケル、亜鉛、クロム、タンタ

ル、タングステン、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ケイ素でも良いし、それらの合金でも良い。

析出する金属粒子の大きさは不活性ガスの圧力、金属の蒸気圧、蒸発温度等によって制御できるが、1000Å以下の範囲が適する。1000Å以上になると、例えば配線パターンに用いた時に微小パターンの形成が悪くなるからである。又、焼結した場合に焼結性が悪くなり、従って抵抗値が高くなるからでもある。有機溶媒としては上記実施例で使用したもの以外にも炭素数5以上のアルコール類又は有機エステル類の中から、用いる金属の使用条件に応じて1種以上適宜選択して使用できる。金属を蒸発させる方法としては、実施例の誘導加熱の他に、ガス中蒸発法で通常使用される抵抗加熱、電子ビーム加熱、レーザービーム加熱あるいはスパッタリング法等が利用できる。

又、雰囲気ガスとしてはヘリウムの他に、アルゴン等の不活性ガスが使用される。

〔発明の効果〕

実施例によって得られたインジウム-錫ペーストと、従来法によるインジウム-錫ペーストをそれぞれの透明電導膜の形成に用いた場合について、焼結温度に対する光透過率と電気抵抗率との変化を示すグラフ、第5A図は第3実施例によって得られたチタンペーストを用いて安定化ジルコニアとステンレスとを接合した状態を示す図、第5B図は、第3実施例によって得られたチタンペーストと、従来法によるチタンペーストのそれぞれについて、安定化ジルコニアとステンレスとを接合する時の温度とそれに対する接合部分の引張強度の変化を示すグラフ、第6図は本発明の変形例にかかる金属ペーストを製造する方法及び装置を模式的に示す図、第7図は従来法による金属超微粒子を製造する1例を示す模式図である。

なお、図において、

- (1)..... 蒸 発 室
- (2)..... 回 収 室
- (7)..... 銅
- (9)..... 銅 蒸 気

本発明は以上のような構成になっているので、表面酸化のない金属超微粒子が、チェーン状化することなく均一に、かつ、高密度に分散した金属ペーストが得られる。

従って、これを例えばIC基板の配線に用いると、微細なパターンが形成できる。又、表面酸化がないので低温で焼結でき、従って熱歪みも小さい。さらに又、金属超微粒子が高密度に分散しているので、焼結した時の変化量が小さく、割れも生じない。

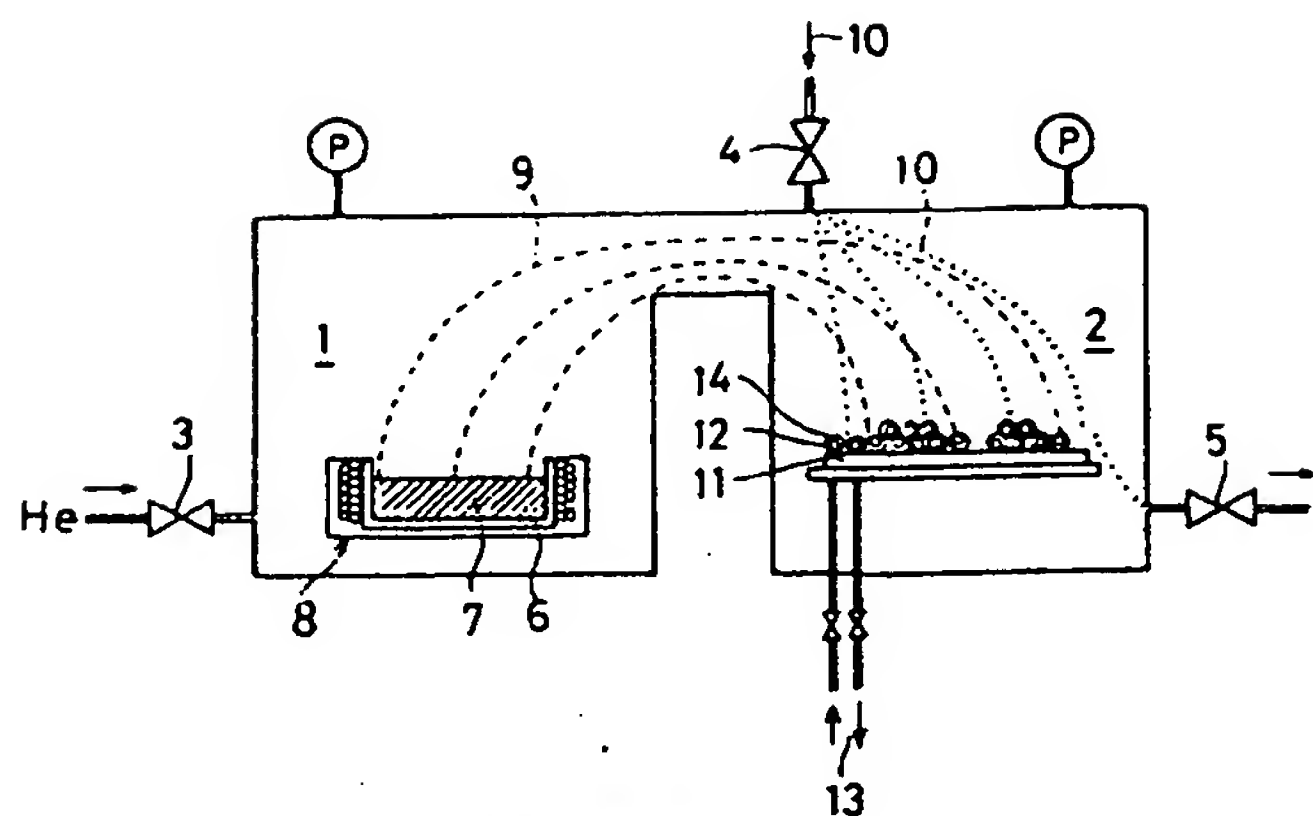
4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例にかかる金属ペーストを製造する方法及び装置を模式的に示す図、第2A図、第2B図はそれぞれ、第1実施例によって得られた銅ペースト及び従来法による銅ペーストの透過電子顕微鏡写真、第3図は第1実施例によって得られた銅ペースト及び従来法による銅ペーストをそれぞれ配線パターンの形成に用いた場合について、それらの配線の比抵抗の焼結温度に対する変化を示すグラフ、第4A図第4B図は、第2実

- (10)..... α-テルピネオール蒸気
- (11)..... 冷 却 板
- (12)..... 銅 超 微 粒 子
- (14)..... α-テルピネオール
- (18)..... 真 空 室
- (19)..... 冷 却 壁 面

代 理 人
飯 阪 泰 雄

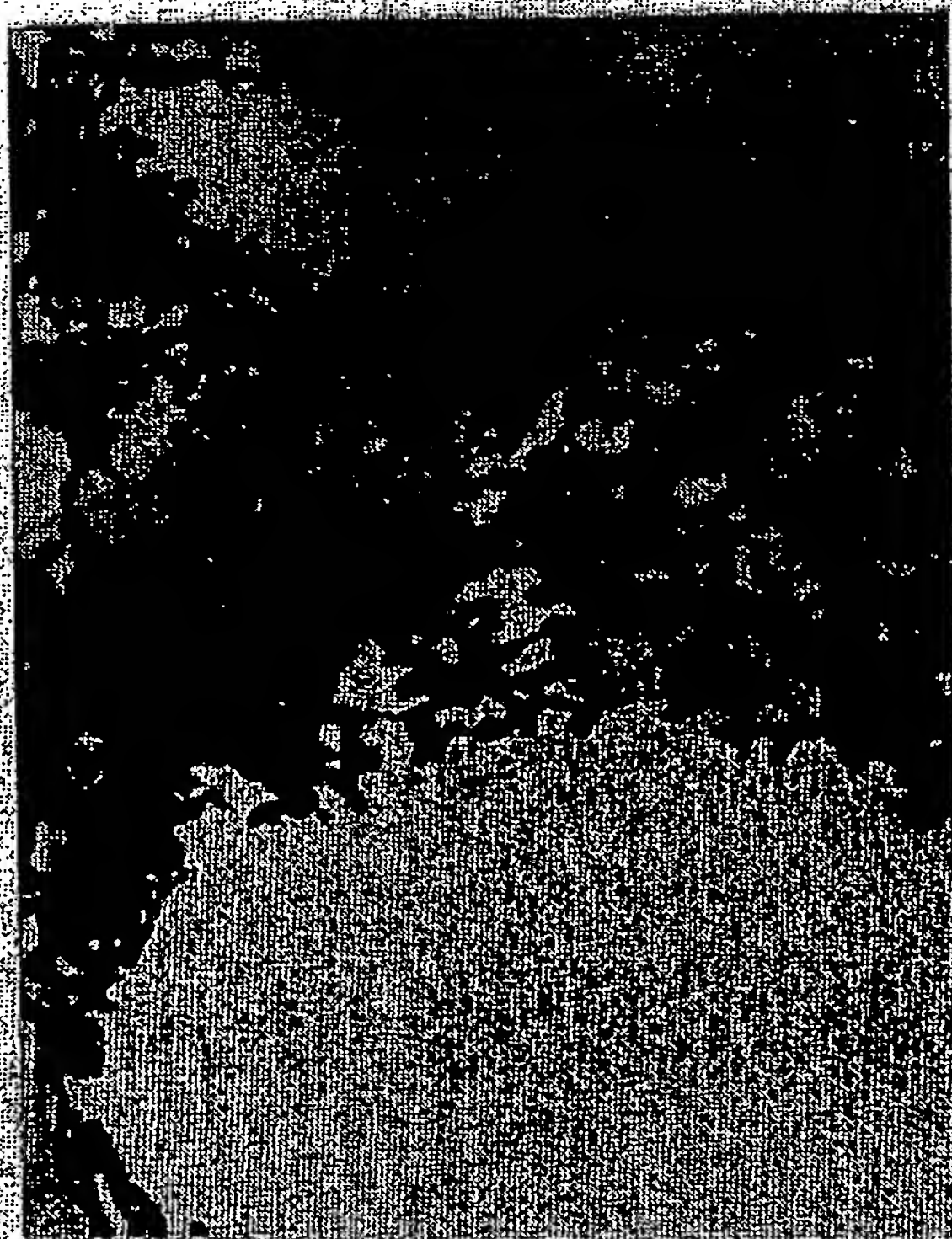
第 2 A 図



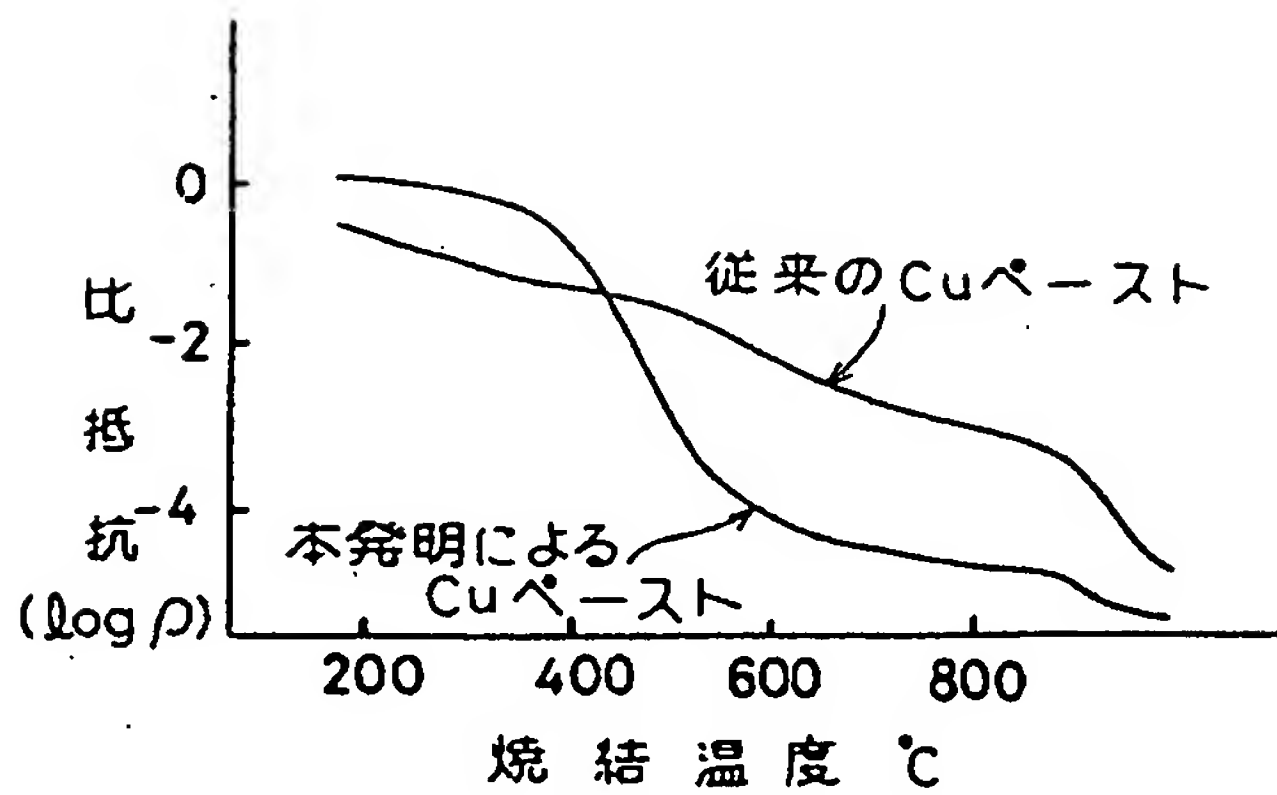
- 1.....加熱室
- 2.....回収室
- 7.....銅
- 9.....銅蒸気
- 10..... α -テルピネオール蒸気
- 11.....冷却板
- 12.....銅超微粒子
- 14..... α -テルピネオール



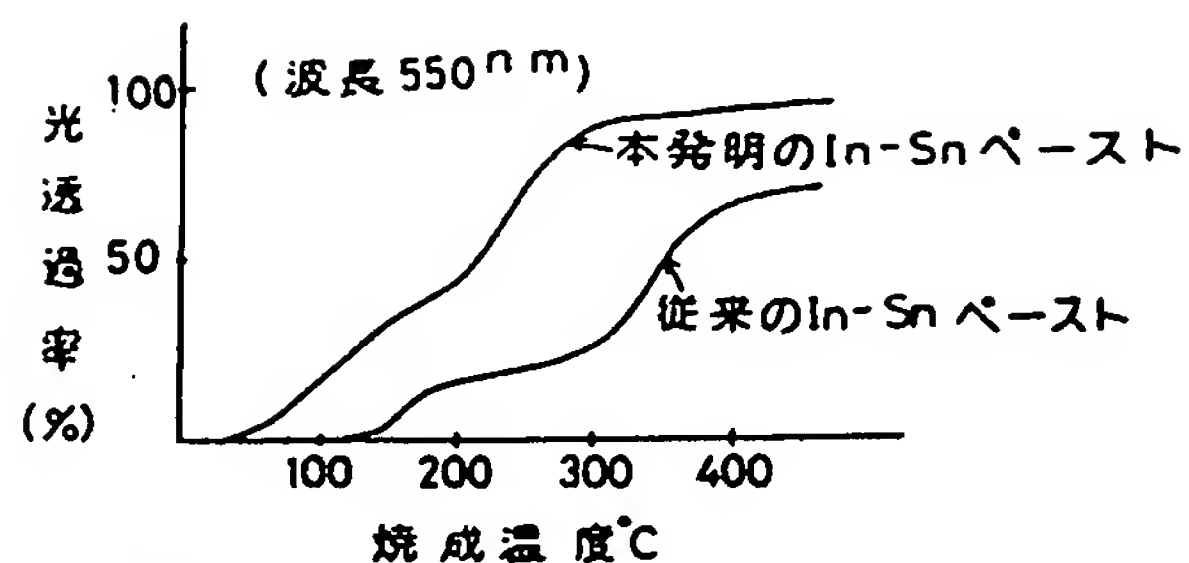
第 2 B 図



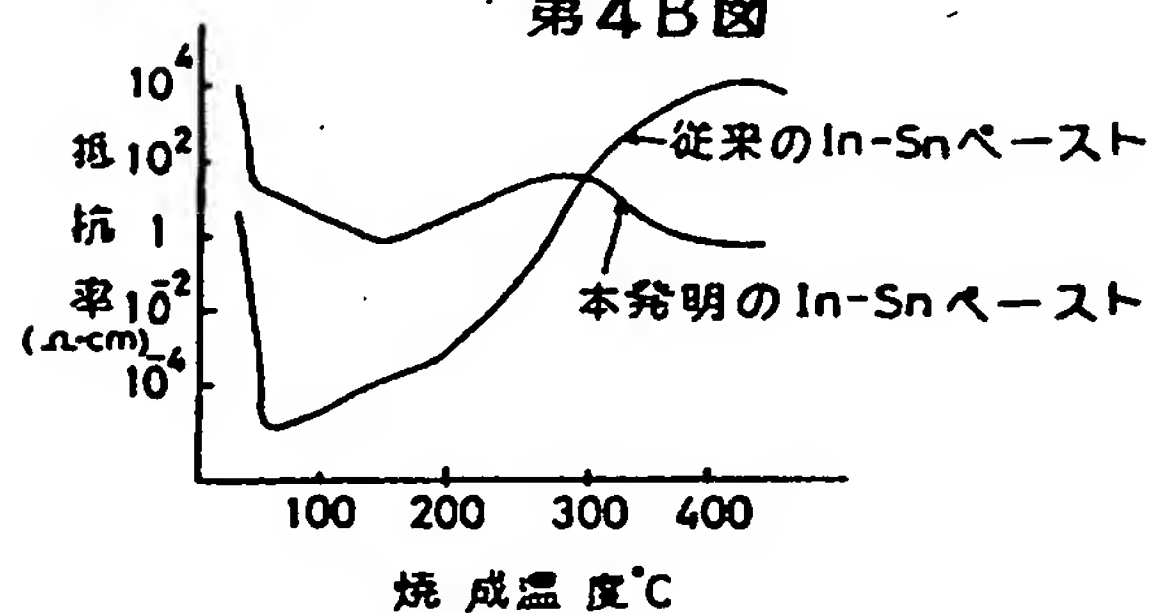
第 3 図



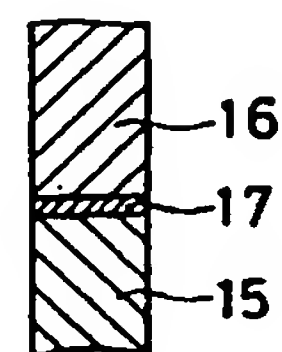
第4A図



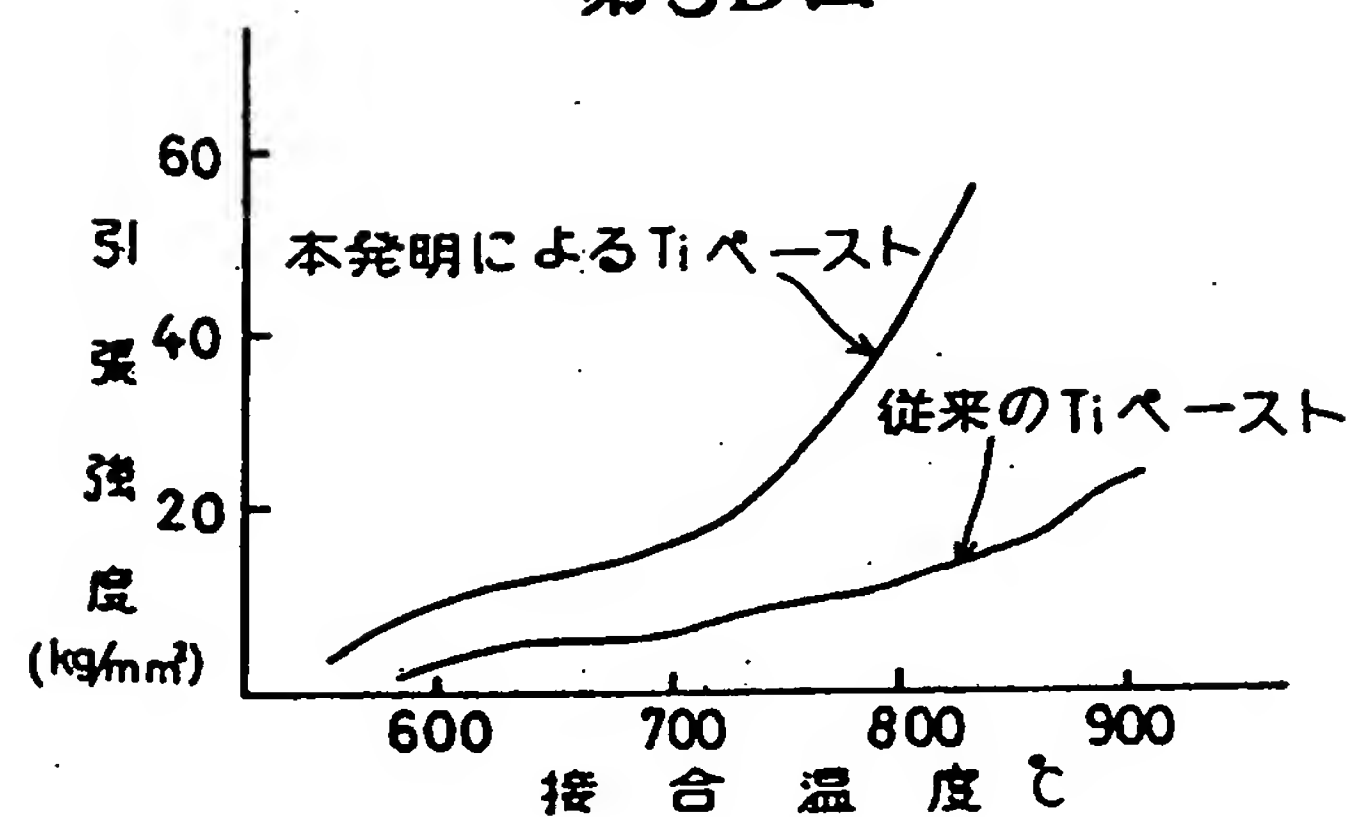
第4B図



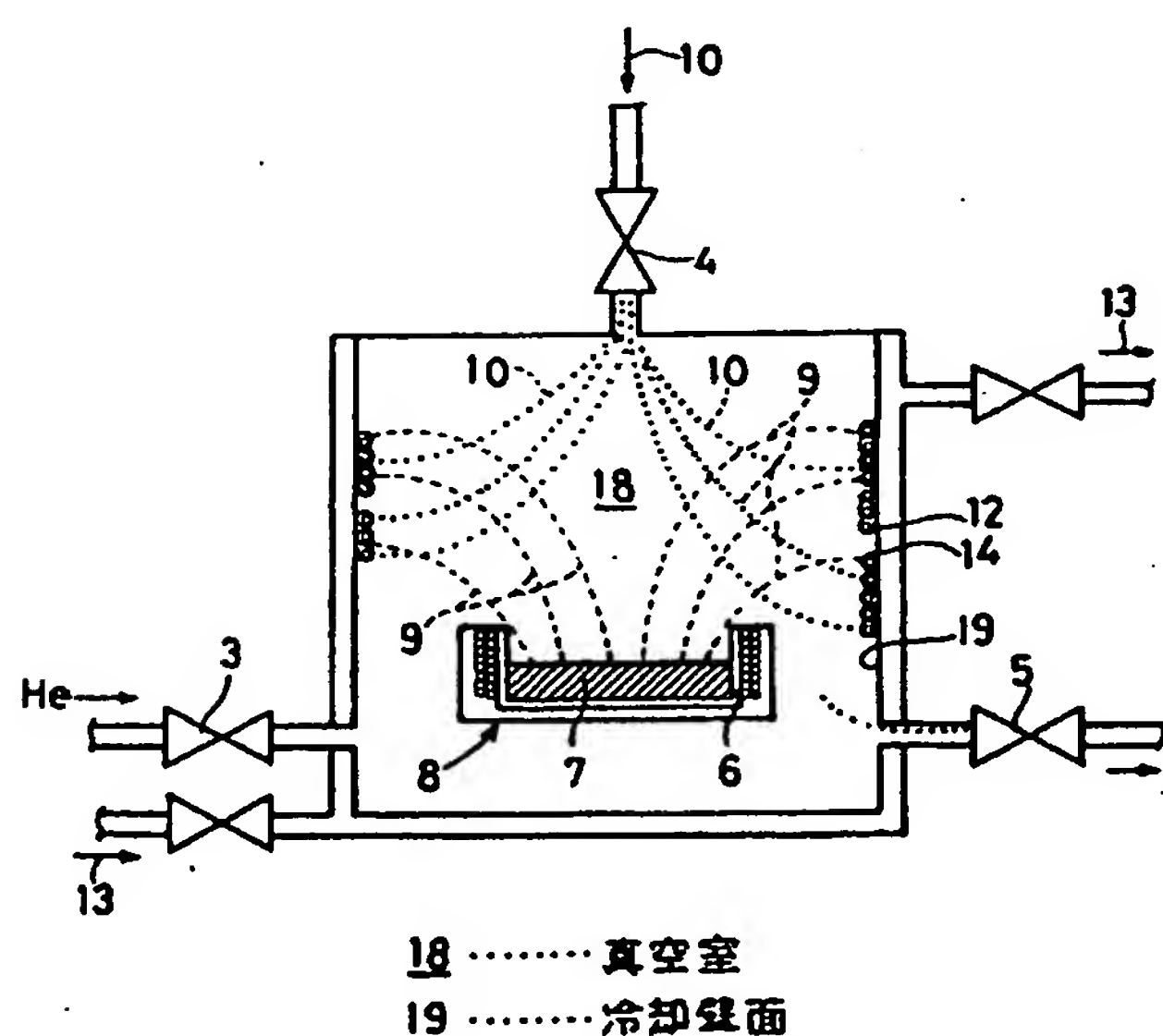
第5A図



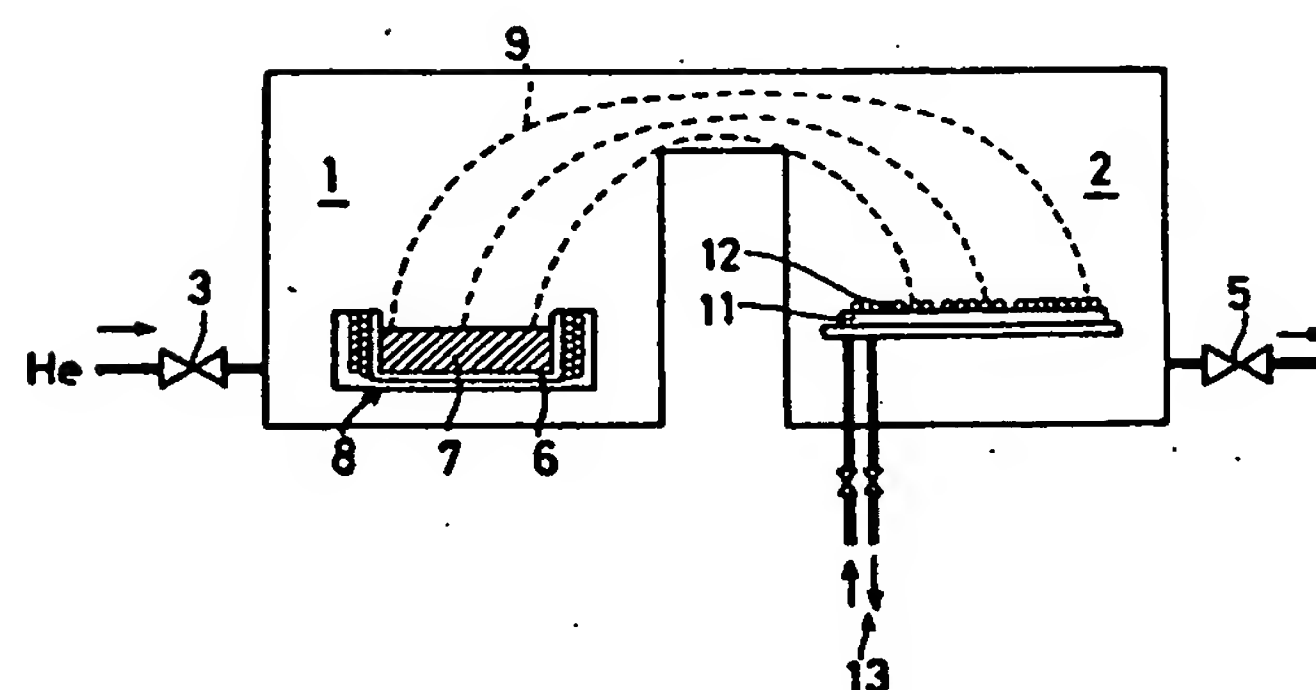
第5B図



第6図



第7図



(自発)手続補正書

平成

昭和1年7月31日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿



(1) 明細書第16頁第16行の「の透過電子顕微鏡写真」を「の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真」と補正する。

以 上

1. 事件の表示

平成

昭和1年特許第163460号

2. 発明の名称

金属ペースト及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ 住所 千葉県山武郡山武町横田516番地

フリガナ 氏名(名称) 真空冶金株式会社

代表者 武 黒 洋一郎

4. 代理人

住所 神奈川県横浜市中区本町6の61
原 本 社 ビ ル

氏 名 (7235) 弁護士 飯 阪 泰 雄

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄。

8. 補正の内容



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.